

SÉRIE A, N° 967

N° D'ORDRE :

1794

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{lle} Jeanne APOLIT

Licenciée ès sciences physiques

1^{re} THÈSE. — PRÉPARATION ET DÉSHYDRATATION DE QUELQUES TRI-
ALCOYL 2.2.2. PHÉNYL-ÉTHANOLS ET TÉTRAALCOYL
1.2.2.2 PHÉNYL-ÉTHANOLS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 15 mai 1924 devant la Commission d'examen.

MM. A. HALLER.....	<i>Président.</i>
A. COTTON.....	} <i>Examineurs.</i>
E.-E. BLAISE.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1924

SÉRIE A, N° 967

N° D'ORDRE :

1794

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{lle} Jeanne APOLIT

Licenciée ès sciences physiques

1^{re} THÈSE. — PRÉPARATION ET DÉSHYDRATATION DE QUELQUES TRI-
ALCOYL 2.2.2. PHÉNYL-ÉTHANOLS ET TÉTRAALCOYL
1.2.2.2 PHÉNYL-ÉTHANOLS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 15 mai 1924 devant la Commission d'examen.

MM. A. HALLER..... *Président.*

A. COTTON..... }
E.-E. BLAISE..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

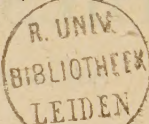
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1924

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

<i>Doyen</i>	MOLLIARD, <i>Prof...</i>	Physiologie végétale.
<i>Doyen honoraire</i>	P. APPELL.	
<i>Profess. honoraires..</i>	P. PUISEUX.	
	VÉLAIN.	
	BOUSSINESQ.	
	PRUVOT.	



<i>Professeurs</i>	E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Electrotechnique générale.
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécan. céleste.
	HAUG.....	Géologie.
	H. LE CHATELIER.	Chimie générale.
	G. BERTRAND....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	CAULLERY.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés)
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie minérale.
	EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Mécanique rationnelle.
	CL. GUICHARD.....	Géométrie supérieure.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
	GENTIL.....	Géographie physique.
	VESSIOT.....	Théorie des groupes et calc. des variat.
	COTTON.....	Physique générale.
	DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	C. FABRY.....	Physique.
	CHARLES PÉREZ...	Zoologie.
	LÉON BERTRAND...	Géologie appliquée et géolog. régionale.
	LESPIEAU.....	Théories chimiques.
	LEDUC.....	Physique théorique et phys. céleste.
	RABAUD.....	Biologie expérimentale.
PORTIER.....	Physiologie comparée.	
DANGEARD.....	Botanique.	
MONTEL.....	Mathématiques générales.	
MAURAIN.....	Physique du Globe.	
WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.	
DUBOSQ.....	Biologie maritime.	
HEROUARD.....	Zoologie.	
RÉMY PERRIER...	Zoologie (Enseignement P. C. N.).	
SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste.	
BLAISE.....	Chimie organique.	
PÉCHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).	
AUGER.....	Chimie analytique.	
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	
GUILLET.....	Physique.	
JULIA.....	Mathématiques générales.	
MAUGUIN.....	Minéralogie.	
BLARINGHEM.....	Botanique.	
MICHEL-LÉVY.....	Pétrographie.	
<i>Secrétaire</i>	D. TOMBECK.	

A MON VÉNÉRÉ MAITRE
MONSIEUR LE PROFESSEUR HALLER
Membre de l'Institut.

Hommage de respectueuse gratitude.

A MADAME RAMART-LUCAS

Chef de travaux à la Sorbonne.

Hommage d'affectueuse reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MES CHERS PARENTS
ET A MA SŒUR

Témoignage d'affection.

PRÉPARATION ET DÉSHYDRATATION DE QUELQUES TRIALCOYL 2.2.2 PHÉNYL- ÉTHANOLS ET TÉTRAALCOYL- 1.2.2.2 PHÉNYL-ÉTHANOLS

INTRODUCTION

Les trialcoylacétophénones $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix} \rightarrow C - CO - C^6H^5$, dont la

préparation générale a été indiquée par MM. Haller et Bauer (¹), donnent par réduction au moyen de l'éthanol et du sodium, des alcools secondaires, de formule générale



R_1, R_2, R_3 , étant des radicaux aliphatiques ou mixtes.

Si l'on traite ces mêmes cétones par les composés organomagnésiens, on obtient des alcools tertiaires, de la forme



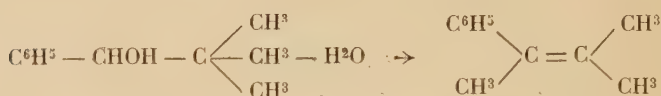
En examinant ces deux catégories de composés, nous

(¹) MM. A. HALLER et BAUER, *C. R.*, t. CXLVIII, p. 70.

voyons que les alcools de formule (I), peuvent donner, par perte d'une molécule d'eau, soit des carbures éthylniques, avec migration de l'un des radicaux R_1 , R_2 ou R_3 , soit un composé cyclique.

Il en est de même pour les alcools (II), si le radical R_4 est aromatique (¹).

L'étude de ces substances présente un grand intérêt. Déjà, M. Haller et Mme Ramart (²), ont montré que la déshydratation du phényl-1. diméthyl-2.2. propanol-1 donnait lieu à une transposition moléculaire, représentée par l'équation suivante :



De plus, Mme Ramart a étudié la déshydratation de quelques termes de la série (II).

En accumulant les exemples, on pourra peut-être établir des règles permettant de prévoir le sens des migrations.

Sur les conseils de notre Maître, M. le professeur Haller, nous avons préparé et déshydraté quelques alcools de chacun des deux groupes signalés (³).

Les carbures éthylniques obtenus n'ont pas donné, en général, des composés cristallisés, ce qui nous eut permis de les identifier par une méthode synthétique. Pour déterminer leur constitution, il a fallu recourir à l'oxydation chromique et caractériser les produits de dédoublement obtenus dans cette opération.

Enfin, nous avons réalisé, par une autre voie, la synthèse des carbures ainsi étudiés. La comparaison des propriétés physiques et chimiques des corps de même constitution,

(¹) Mme RAMART-LUCAS. *Annales de Phys. et Chim*, 8^e série, t. XXX, p. 378.

(²) *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. XXVII, 1920, p. 731.

(³) Mlle LÉVY a étudié la déshydratation d'alcools du groupe (I), dans lesquels un des radicaux R est aromatique.

nous a permis, le plus souvent, de faire une complète identification des produits provenant de la déshydratation des alcools.

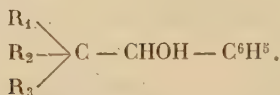
Le présent exposé sera divisé en trois parties. Dans la première, nous étudierons quelques alcools du groupe (I) ; dans la deuxième, nous donnerons la préparation et les propriétés de plusieurs alcools tertiaires du groupe (II) ; enfin la troisième traitera de la déshydratation des alcools précédents. Nous chercherons à déterminer la constitution des carbures qui résultent de cette opération.

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de chimie organique, à la Sorbonne. Nous nous permettons d'exprimer à notre vénéré Maître, M. le professeur Haller, notre gratitude profonde. Grâce à sa haute bienveillance à tous égards et à ses savants conseils, nous avons pu exécuter ce travail.

Nous adressons à Mme Ramart, chef de Travaux à la Sorbonne, nos remerciements émus, pour sa direction éclairée, et la sollicitude qu'elle nous a constamment manifestée durant notre séjour au laboratoire.

PREMIÈRE PARTIE

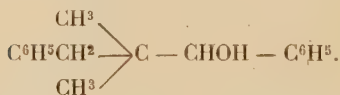
Préparation des trialcoylphényléthanols



Ces alcools ont été préparés par réduction des trialcoyl-acétophénones correspondantes. Les cétones ont été obtenues par alcoylation, au moyen de l'amidure de sodium, des alcoylphénylcétones, d'après les indications données par MM. Haller et Bauer.

CHAPITRE PREMIER

PHÉNYL-1, MÉTHYL-2, BENZYL-2, PROPANOL-1



Préparation. — Cet alcool a été obtenu par réduction de la diméthylbenzylacétophénone ⁽¹⁾, au moyen de l'éthanol et du sodium.

On se sert d'un ballon de 5 litres, surmonté d'un réfrigérant, dont le tube intérieur, en argent, permet de condenser le plus possible, les vapeurs d'éthanol se formant en quantité appréciable, sous l'action de la chaleur de réaction.

(¹) MM. A. HALLER et BAUER, *Loc. cit.*

Nous avons versé dans le ballon 119 g. de cétone (1/2 molécule), dissoute dans 460 g. d'éthanol absolu (10 molécules). 92 g. de sodium (4 atomes) soigneusement décapé, ont été introduits très rapidement dans le mélange. La réaction est tumultueuse, une mousse abondante se forme. Quand elle a disparu, le ballon est chauffé au bain métallique vers 150°, jusqu'à complète disparition du sodium.

S'il y a lieu, on ajoute avec précaution, après refroidissement, de l'éthanol à 95° pour dissoudre complètement le métal. Le produit de la réaction est alors repris par l'eau qui décompose l'alcoolate formé. L'éthanol est chassé dans le vide au bain-marie. Le résidu est épuisé à l'éther.

La solution étherée, lavée et neutralisée par de l'acide chlorhydrique étendu, est séchée sur du sulfate de sodium anhydre. Après filtration et évaporation du solvant, nous avons obtenu une masse, qui, purifiée par plusieurs cristallisations au moyen d'éthanol bouillant, a fourni l'alcool cherché. Le rendement est d'environ 70 o/o en produit pur, le reste est constitué par de la cétone non réduite. Nous n'avons pas constaté la formation de pinacones, les impuretés recueillies dans les rectifications ont un point d'ébullition inférieur à celui de l'alcool.

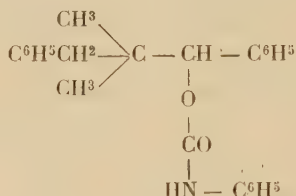
Analyses :

	I	II
Substance	0,2068	0,1450
CO ²	0,6246	0,4545
H ² O	0,1585	0,1110
Calculé pour C ¹⁷ H ²⁰ O	I	II
C o/o	85	84,70
H o/o	8,33	8,5
		8,48

Propriétés. — Cette substance est un solide blanc, très soluble à froid dans l'éther et le benzène. L'éthanol bouillant peut en dissoudre de grandes quantités. La solution laisse déposer par refroidissement de fines aiguilles blanches,

groupées en petites houppes. Cet alcool fond à 51° et bout à 207° sous 17 mm.

PHÉNYL-1 . MÉTHYL-2 . BENZYL-2 . PROPANOL-1 . PHÉNYLURÉTHANE



Une solution de 2 g. de l'alcool précédemment étudié, dans 0g.50 d'isocyanate de phényle est chauffée dans un flacon au bain-marie vers 40° , pendant une demi-heure environ, puis abandonnée à froid. Il se dépose une masse blanchâtre, emprisonnant de l'isocyanate de phényle, caractérisé par son odeur. Le précipité est repris par du benzène légèrement humide, et la solution évaporée à siccité fournit un mélange de phényluréthane et de diphenylurée, que l'on sépare au moyen de cristallisations fractionnées dans le benzène.

Analyses :

Substance	0,1255
CO ²	0,3713
H ² O	0,0825

	Calculé pour C ²⁴ H ²⁵ O ² N	Trouvé
C o/o	80,22	80,64
H o/o	6,96	7,25

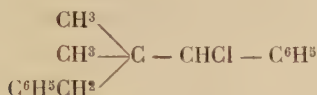
Dosage de N (Kjeldahl) :

Substance	0,3360
HCl $\frac{\text{N}}{10}$	9 cm ³ 7

	Calculé pour C ²⁴ H ²⁵ O ² N	Trouvé
N o/o	3,899	4,04

Propriétés. — Cette phényluréthane est un solide blanc, soluble dans l'éther et dans le benzène à froid. Il cristallise au sein de l'éthanol, par refroidissement de la solution bouillante, en aiguilles soyeuses fondant à 142° - 143° .

DIPHÉNYL-1.3. DIMÉTHYL-2.2. CHLORO-1. PROPANE



Sur 40 g. de l'alcool secondaire qui vient d'être décrit (1/6 de molécule), contenus dans un ballon placé dans de la glace pilée et surmonté d'un réfrigérant de Vigreux, on verse par petites portions 25 g. de chlorure de thionyle. Le chlorurant est ainsi en léger excès, par rapport à l'alcool. La réaction n'est pas vive. Quand tout le chlorure de thionyle a été ajouté, le ballon est abandonné pendant deux heures environ, puis chauffé au bain-marie, jusqu'à cessation du dégagement gazeux. On distille alors l'excès de SOCl_2 , sous pression réduite, le résidu est traité par de l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau distillée, neutralisée et séchée. Par évaporation du solvant, on a un résidu qui se prend en masse. On le purifie par cristallisations au sein de l'éthanol bouillant. Le rendement est à peu près quantitatif. Il ne se forme que de petites quantités de résines.

Dosage du Cl (Carius : les tubes sont chauffés à 170° - 175°) :

	I	II
Substance	0,2227	0,1873
AgCl	0,1267	0,0997
Calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{Cl}$	I	II
Cl o/o	13,73	14,02
		13,12

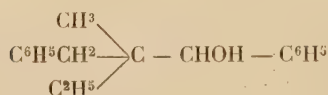
Propriétés. — Ce chlorure est soluble dans les mêmes sol-

vants que l'alcool dont il dérive. Il se dépose de ses solutions dans l'éthanol, sous forme de petits grains blancs, fondant à 54°-55°.

Il est à remarquer que le point de fusion du mélange du chlorure et de l'alcool correspondant est 49°-50°.

CHAPITRE II

PHÉNYL-1. BENZYL-2. MÉTHYL-2. BUTANOL-1.



Préparation. — Cet alcool a été préparé par la réduction de la méthyléthylbenzyl acétophénone, décrite par M. Dumesnil ⁽¹⁾.

Le processus de préparation, est en tous points le même que celui de son homologue inférieur, déjà décrit.

Le rendement est environ de 65 o/o, le reste est constitué par de la cétone n'ayant pas réagi, et par quelques résines.

Analyses :

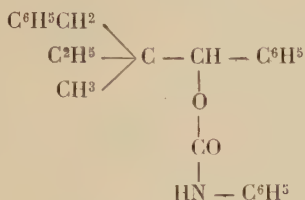
	I	II
Substance	0,1595	0,1601
CO ²	0,4955	0,4970
H ² O	0,1286	0,1283
Calculé pour C ¹⁸ H ²² O	I	Trouvé II
C o/o	85,03	84,70
H o/o	8,66	8,95
		8,86

Propriétés. — C'est un liquide très visqueux, jaune clair, que nous n'avons pas réussi à faire cristalliser. Il bout

⁽¹⁾ PH. DUMESNIL. Thèse 1914. *Annales de Physique et de Chimie*, 1917, p. 73.

à 200⁰-205⁰ sous 18 mm. Il est soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène.

PHÉNYL-1.BENZYL-2.MÉTHYL-2.BUTANOL-1.PHÉNYLURÉTHANE



Préparation. — Nous l'avons obtenue en procédant exactement comme pour son homologue inférieur déjà étudié.

Analyse :

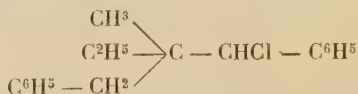
Substance	0,1414	
CO ²	0,4153	
H ² O	0,0982	
	Calculé pour	Trouvé
	C ²³ H ²⁷ O ² N	
C o/o	80,42	80,09
H o/o	7,23	7,70

Dosage de N (Kjeldahl) :

Substance	0,2132	
HCl $\frac{\text{N}}{10}$	6 cm ³ 5	
	Calculé pour	Trouvé
	C ²³ H ²⁷ O ² N	
N o/o	3,75	4,27

Propriétés. — Cette phényluréthane est un solide blanc, soluble dans l'éther et le benzène, à froid, et dans l'éthanol bouillant. Elle se dépose du sein de ce dernier solvant, en petits cristaux blancs, groupés, fondant à 175⁰.

PHÉNYL-1. BENZYL-2. MÉTHYL-2. CHLORO-1 BUTANE.



Préparation. — Ce composé a été obtenu par l'action du chlorure de thionyle, en présence de pyridine, sur le Phényl-1. benzyl-2, méthyl-2, butanol-1. L'opération est conduite comme celle qui a été décrite au sujet de l'homologue inférieur de ce chlorure. La réaction est plus vive. Pour éliminer la pyridine, on lave la solution étherée, que l'on obtient après les traitements indiqués, avec de l'acide chlorhydrique, étendu de 3 fois environ son volume d'eau, jusqu'à disparition de l'odeur caractéristique de l'impureté. Quand la solution étherée est sèche, on chasse le solvant au bain-marie. Il reste un liquide visqueux. Par crainte de sa décomposition par la chaleur, nous ne l'avons pas distillé. Nous n'avons pu l'obtenir cristallisé. L'analyse a été faite sur le corps débarrassé de toute trace de solvant par évaporation dans le vide.

Analyse :

Substance	0,1528	
CO ²	0,4459	
H ² O	0,1095	
	Calculé pour	Trouvé
	C ¹⁸ H ²¹ Cl	
	—	—
C o/o	79,26	79,58
H o/o	7,70	7,95

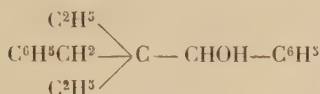
Dosage du Cl (Carius) :

Substance	0,5152	
AgCl	0,2569	
	Calculé pour	Trouvé
	C ¹⁸ H ²¹ Cl	
	—	—
Cl o/o	13,01	12,33

Propriétés. — C'est une substance visqueuse, jaune clair, soluble dans les solvants usuels.

CHAPITRE III

PHÉNYL-1, ÉTHYL-2, BENZYL-2, BUTANOL-1.



Préparation de la diéthylbenzylacétophénone. — Cet alcool est formé par réduction de la diéthylbenzylacétophénone (1). Pour obtenir la cétone, nous avons employé d'abord la méthode des auteurs. Elle consiste à éthyler par l'iodure d'éthyle, l'éthylbenzylacétophénone, sodée par l'amidure de sodium. Pour des raisons d'ordre matériel, nous avons opéré avec du bromure d'éthyle. Notre rendement était sensiblement inférieur à celui qui est indiqué par les auteurs précités. La monoéthylbenzylacétophénone récupérée, a manifesté une inertie à peu près complète vis-à-vis d'une nouvelle amiduration.

Devant ces faits, qui se sont plusieurs fois présentés, nous avons préparé la diéthylbenzylacétophénone par une autre voie : en sodant la diéthylacétophénone au moyen de l'amidure de sodium, pour la condenser avec du chlorure de benzyle.

La diéthyl acétophénone a été obtenue de la manière suivante : le diéthylmalonate d'éthyle saponifié, donne l'acide diéthyl malonique, lequel, distillé, fournit l'acide diéthyl acétique. Par l'action du chlorure de thionyle sur ce dernier acide, on obtient le chlorure de diéthylacétyle. Ce dernier, condensé avec le benzène, en présence de chlorure d'aluminium anhydre, donne enfin la diéthylacétophénone. Dans toutes ces opérations, les rendements sont à peu près théoriques.

(1) A. HALLER et ED. BAUER. *Ann. de Phys. et de Chimie*, 9^e série, t. XVI, p. 350.

Préparation de l'alcool. — La réduction de la diéthylbenzylacétophénone, par la méthode déjà décrite, au sujet des homologues inférieurs de l'alcool présentement étudié, donne un rendement de 87 o/o environ en alcool. Il reste de la cétone, qui n'est pas entrée en réaction, et quelques résines.

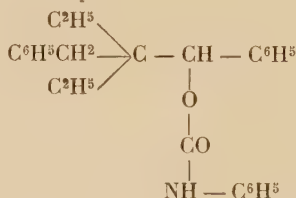
Analyses :

	I	II
Substance	0,1675	0,1381
CO ²	0,5227	0,4138
H ² O	0,1435	0,1115

	Calculé pour C ¹⁵ H ²⁴ O	Trouvé
	I	II
C o/o	85,07	84,78
H o/o	8,95	9,30

Propriétés. — C'est un liquide jaune clair, très visqueux, que nous n'avons pu faire cristalliser. Il distille de 215° à 220° sous 18 mm. Il est soluble dans les solvants usuels.

PHÉNYL-1.ÉTHYL-2.BENZYL-2.BUTANOL-1.PHÉNYLURÉTHANE



Préparation. — Elle s'obtient exactement comme ses homologues inférieurs déjà cités.

Analyse :

Substance	0,1570
CO ²	0,4620
H ² O	0,1092

	Calculé pour C ²⁶ H ²⁹ O ² N	Trouvé
C o/o	80,62	80,25
H o/o	7,49	7,72

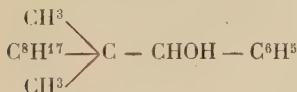
Dosage de N (Kjeldahl) :

Substance	0,4355
HCl $\frac{N}{10}$	11 cm ³ 35
Calculé pour C ²⁸ H ⁵⁰ O ² N	Trouvé
N o/o	3,61 3,65

Propriétés. — Elle se présente sous la forme de petits grains blancs, compacts, solubles dans l'éther et le benzène à froid, et dans l'éthanol bouillant. Elle fond à 156°-157°.

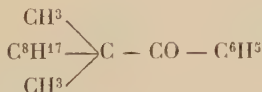
CHAPITRE IV

PHÉNYL-1. DIMÉTHYL-2. 2. DÉCANOL-1



Cet alcool a été obtenu par la réduction de la diméthyl-octylacétophénone, que nous allons étudier, tout d'abord.

PRÉPARATION DE LA DIMÉTHYLOCTYLACÉTOPHÉNONE



Cette cétone n'avait pas encore été préparée. Nous l'avons obtenue en faisant agir l'iodure d'octyle sur l'isopropylphénylcétone sodée par l'amidure de sodium (méthode de MM. Halber et Bauer, *loc. cit.*).

PRÉPARATION DE L'IODURE D'OCTYLE C⁸H¹⁷I

Pour obtenir cet iodure, nous avons fait les essais sui-

vants : 1° Préparation du chlorure par l'action du chlorure de thionyle sur l'alcool octylique normal ⁽¹⁾.

2° Chauffage à l'ébullition, pendant plusieurs heures, d'un mélange équimoléculaire de chlorure d'octyle et d'iodure de sodium, en solution acétonique.

En fait, la première opération nous a donné un très faible rendement en chlorure; une grande partie du produit provenant de la réaction, bout à une température supérieure au point d'ébullition du chlorure d'octyle. Cette portion se décompose et charbonne, surtout quand on la distille sous la pression ordinaire. Comme le produit ne contenait plus de chlorure de thionyle lors de sa distillation, nous avons attribué les faits précédents, à la présence de sulfite d'octyle, qui, seul, a pu se former auprès du chlorure, par l'action du chlorure de thionyle sur l'alcool octylique normal.

La deuxième opération s'est effectuée normalement avec de bons résultats. En présence de ces faibles rendements en chlorure, nous avons préféré employer, pour obtenir l'iodure d'octyle, la méthode directe de Möslinger ⁽²⁾. Elle consiste à traiter l'alcool octylique, par l'acide iodhydrique, à saturation. La température du ballon qui contient l'alcool ne doit pas dépasser 60°. Nous avons eu de bons résultats.

PRÉPARATION DE LA DIMÉTHYLOCTYLACÉTOPHÉNONE

75 g. (1/2 molécule) d'isopropylphénylcétone, sodée en solution benzénique par l'amidure de sodium, ont été traités par un large excès d'iodure d'octyle. La réaction n'est pas vive, mais il se produit une mousse remplissant le ballon; elle cesse par addition de morceaux de terre poreuse.

Quand nous avons eu ajouté la totalité de l'iodure d'octyle,

⁽¹⁾ Nous remercions ici la maison Nadal, de Nanterre, qui nous a gracieusement fourni l'alcool octylique nécessaire à nos recherches.

⁽²⁾ MÖSLINGER. A., 185*, 55.

nous avons chauffé pendant 3 h. $1/2$ à 4 heures. En traitant ensuite le contenu du ballon par les méthodes ordinaires, on obtient un liquide fortement coloré, qui, distillé donne trois portions.

1° de 70^0 à 193^0 sous 20 mm.

2° de 193^0 à 197^0 sous 18 mm.

3° un liquide visqueux.

La première rectifiée, donne l'iodeure d'octyle n'ayant pas réagi, quelques grammes d'un mélange qui ne bout pas à température fixe; enfin un corps passant à 190^0 - 195^0 sous 16 mm.

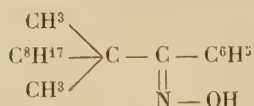
La deuxième fraction est formée par de la diméthyl-octyl acétophène, à peu près pure; la troisième, redistillée, donne un liquide bouillant à 195^0 - 215^0 sous 16 mm., puis des résines. Une nouvelle rectification des deux portions recueillies à partir de 190^0 sous 16 mm., nous a donné la cétone pure. La fraction bouillant à 190^0 - 195^0 sous 16 mm., en contient aussi. Dans les conditions où nous avons opéré, le rendement en cétone est environ 60 o/o de la théorie.

Analyses :

	I	II
Substance	0,1631	0,1872
CO ²	0,4943	0,5694
H ² O	0,1569	0,1840
	Calculé pour C ¹⁸ H ²⁸ O	Trouvé
	I	II
C o/o	83,07	82,64
H o/o	10,76	10,68
		10,91

Propriétés. — C'est un liquide huileux, jaune clair, à odeur faible. Il est soluble dans l'éthanol, l'éther et le benzène. Il bout à 195^0 - 197^0 sous 18 mm. Nous n'avons pu obtenir cette substance cristallisée.

DIMÉTHYLOCTYLACÉTOPHÉNONE-OXIME



A 5 g. environ de cétone, en solution dans l'éthanol à 95°, et contenue dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, on ajoute un mélange de 2 g. 10 de chlorhydrate d'hydroxylamine avec 1 g. 64 d'acétate de sodium en solution aqueuse concentrée. Le tout est chauffé pendant quelques heures au bain-marie. Après refroidissement, le ballon est rempli d'un précipité floconneux constitué par l'oxime. On essore soigneusement ces cristaux et on purifie la substance par cristallisations au sein de l'éthanol.

Analyse :

Substance	0,1654
CO ²	0,4778
H ² O	0,1532

	Calculé pour C ¹⁸ H ²⁹ ON	Trouvé
C o/o	78,54	78,71
H o/o	10,54	10,27

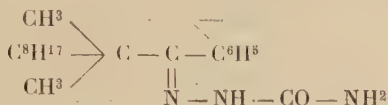
Dosage de N (Kjeldahl) :

Substance	0,3442
HCl $\frac{\text{N}}{10}$	11 cm ³ 71

	Calculé pour C ¹⁸ H ²⁹ ON	Trouvé
N o/o	5,09	4,76

Propriétés. — Cette oxime est un solide blanc, soluble à froid dans l'éther, à chaud dans l'éthanol. Elle cristallise d'une solution éthero-alcoolique en aiguilles brillantes, fusibles à 116°-117°.

DIMÉTHYLOCTYLACÉTOPHÉNONE SEMI-CARBAZONE



Préparation. — On fait une solution acétique de 4 g. de cétone, à laquelle on ajoute 1 g. 8 de chlorhydrate de semi-carbazide et 2 g. d'acétate de sodium.

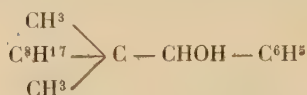
Le mélange est chauffé pendant plusieurs heures au bain-marie, dans un petit ballon, dont le bouchon est traversé par un tube droit, servant de réfrigérant. Le produit de la réaction, traité par l'eau, est repris par l'éther. La solution étherée est neutralisée, lavée à l'eau distillée et séchée sur du sulfate de sodium anhydre. Après filtration et évaporation du solvant, on recueille des cristaux imprégnés d'une huile dont on les débarrasse en les abandonnant pendant un ou deux jours sur de la porcelaine poreuse. Des cristallisations successives dans l'éther donnent enfin la substance cherchée.

Analyse :

Substance	0,1858	
CO ²	0,4897	
H ² O	0,1634	
	Calculé pour	Trouvé
	C ¹⁹ H ³¹ ON ³	
C o/o	71,92	71,87
H o/o	9,77	9,77

Propriétés. — Cette semi-carbazone est un solide blanc, insoluble dans l'eau, très soluble, même à froid, dans tous les solvants organiques usuels. Elle cristallise en aiguilles qui fondent à 49°-50°.

PHÉNYL-1 . DIMÉTHYL-2 . 2 . DÉCANOL-1



Nous avons réduit environ 1/5 de molécule de cétone, qui a donné 30 g. d'alcool pur, soit un rendement de 58 o/o environ. Le reste, est constitué par de la cétone n'ayant pas réagi, et quelques résines.

Analyses :

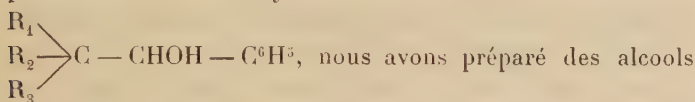
	I	II
Substance	0,2399	0,2812
CO ²	0,7277	0,8456
H ² O	0,2559	0,2972
	Calculé pour C ¹⁸ H ³⁰ O	Trouvé
		I II
C o/o	82,44	82,72 82,01
H o/o	11,45	11,85 11,73

Propriétés. — Cet alcool est un liquide visqueux, jaune clair, sans odeur appréciable. Il est soluble dans l'éther et l'alcool ; nous n'avons pu l'obtenir cristallisé. Il distille à 200-204° sous 19-20 mm. Nous n'avons pas réussi à préparer sa phényluréthane.

DEUXIÈME PARTIE

Préparation de quelques alcools tertiaires.

Afin de justifier la formule qui a été assignée aux carbures provenant de la déshydratation des alcools secondaires



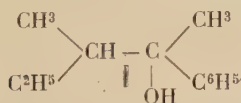
tertiaires qui peuvent perdre une molécule d'eau, sans que leur structure soit modifiée. Ils donnent des carbures ayant la même formule que ceux qui prennent naissance dans la déshydratation des alcools secondaires déjà étudiés.

De plus, ayant à notre disposition de la diméthylbenzyl-acétophénone, nous avons étudié encore quelques alcools tertiaires, résultant de la condensation de cette cétone, avec différents radicaux alcooliques.

L'étude de ces deux groupes, va faire l'objet de la présente partie.

CHAPITRE PREMIER

PHÉNYL-2. MÉTHYL-3. PENTANOL-2



Cet alcool est obtenu par condensation de l'iodure de méthylmagnésium avec la méthyléthylacétophénone.

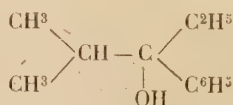
Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant de Vigreux et contenant 1 molécule 1/4 d'iodure de méthylmagnésium en solution étherée, on verse par petites portions, au moyen d'une ampoule à brome, une molécule de méthyléthylacétophénone. La réaction n'est pas très vive. Après addition complète de la cétone, on chauffe au bain-marie pendant 3 heures environ, puis on abandonne le tout jusqu'au lendemain. Les produits de la réaction sont alors versés sur de la glace pilée, additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique. Il se produit deux couches liquides. Celle qui surnage, constituée par la solution étherée de l'alcool, est décantée, lavée à l'eau chlorhydrique, puis à l'eau distillée et séchée sur du sulfate de sodium anhydre. Après filtration on chasse le solvant, et la distillation du résidu donne l'alcool, avec un rendement à peu près théorique

Analyses :

Substance	0,1575	
CO ²	0,4665	
H ² O	0,1460	
	Calculé pour	Trouvé
	C ¹² H ¹⁸ O	
C o/o	80,89	81,00
H o/o	10,11	10,2

Propriétés. — Cet alcool est un liquide incolore et mobile, soluble dans les solvants organiques usuels. Il bout à 129°-130° sous 20 mm. Nous n'avons pas réussi à obtenir de phényluréthane.

MÉTHYL-4. PHÉNYL-3. PENTANOL-3



Préparation. — Cet isomère de l'alcool précédent se prépare de la même manière, par condensation de l'isopropyl

phénylcétone, avec le bromure d'éthylmagnésium. Quand on verse la cétone sur le composé magnésien en solution étherée, il se produit une vive réaction. Il est nécessaire d'avoir un bon réfrigérant pour condenser les vapeurs d'éther se dégageant alors en abondance.

Le rendement de l'opération en alcool est à peu près quantitatif.

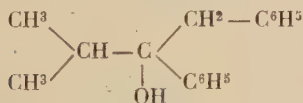
Analyse :

Substance	0,1411	
CO ²	0,4163	
H ² O	0,1303	
	Calculé pour	Trouvé
	C ¹² H ¹⁸ O	
C o/o	80,89	80,46
H o/o	10,11	10,25

Propriétés. — C'est un liquide jaune clair, soluble dans les solvants ordinaires. Il bout à 120°-122° sous 18 mm. Nous n'avons pas obtenu de phényluréthane de cet alcool.

CHAPITRE II

DIPHÉNYL-1.2. MÉTHYL-3. BUTANOL-2



Préparation. — Pour l'obtenir, nous avons fait agir 1/3 de molécule d'isopropylphénylcétone sur du chlorure de benzylmagnésium en léger excès, en solution dans l'éther anhydre. Le processus a été déjà décrit (p. 20); le rendement est à peu près théorique.

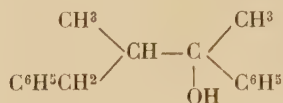
Analyse :

Substance	0,1900
CO ²	0,5920
H ² O	0,1370

	Calculé pour C ¹⁷ H ²⁰ O	Trouvé
C o/o	85	84,94
H o/o	8,33	8,00

Propriétés. — Ce corps est un liquide incolore, assez mobile, bouillant à 185°-187°, sous 20 mm. Nous n'avons pas obtenu de phényluréthane.

DIPHÉNYL-2.4. MÉTHYL-3. BUTANOL-2



Préparation. — Par une opération analogue aux précédentes, on fait agir la méthylbenzylacétophénone sur l'iodure de méthylmagnésium. Nous avons pris 30 g., soit environ 1/7 de molécule de cétone. La réaction n'est pas très vive. Le rendement en alcool n'est pas quantitatif, par suite de la formation de composés iodés au cours de la production de l'organo-magnésien. De plus, l'alcool se déshydratait facilement sous l'action de la chaleur, nous ne l'avons pas obtenu exempt de carbure, comme le montre l'analyse.

Analyses :

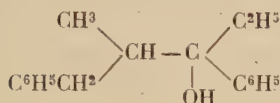
	<u>I</u>	<u>II</u>
Substance	0,1606	0,1203
CO ²	0,5040	0,3982
H ² O	0,1295	0,1066
	Calculé pour	Trouvé
	<u>C¹⁷H²⁰O</u>	<u>I</u> <u>II</u>
C o/o	85,00	85,55 85,98
H o/o	8,33	8,96 9,34

Nous avons recueilli d'ailleurs très peu de substance à ce degré de pureté. Le carbure contient 91,89 o/o de carbone et 8,1 d'hydrogène.

Propriétés. — Ce corps est un liquide visqueux, soluble dans l'éther et l'éthanol. Il est coloré légèrement en jaune. Il bout à 200°-202° sous 20 mm.

CHAPITRE III

MÉTHYL-4 . DIPHÉNYL-3.5 . PENTANOL-3



Préparation. — Nous avons traité environ 1/7 de molécule de méthylbenzylacétophénone par du bromure d'éthylmagnésium, en solution dans l'éther anhydre, d'après la méthode déjà décrite.

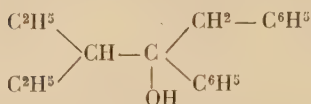
La réaction est assez vive, il faut refroidir énergiquement le réfrigérant pour éviter l'évaporation de l'éther à chaque addition de cétone. L'alcool tertiaire résultant de l'opération se déshydrate facilement sous l'action de la chaleur; nous avons obtenu très peu d'alcool pur.

Analyse :

Substance	0,1689	
CO ²	0,5294	
H ² O	0,1332	
	Calculé pour	Trouvé
	C ¹⁵ H ²² O	
C o/o	85,03	85,48
H o/o	8,66	8,76

Propriétés. — Ce corps est un liquide légèrement visqueux, jaune clair, soluble dans l'éther et l'éthanol. Il distille de 198° à 205° sous 18 mm.

DIPHÉNYL-1.2.ÉTHYL-3.PENTANOL-2



Environ 1/5 de molécule de diéthylacétophénone est versé goutte à goutte sur du chlorure de benzylmagnésium en solution dans l'éther anhydre. Nous avons observé une vive réaction. En opérant comme dans toutes les synthèses de ce genre, nous avons obtenu un produit qui, distillé sous pression réduite, s'est déshydraté en partie. Les dernières portions contiennent une forte proportion d'alcool que nous n'avons pu obtenir complètement débarrassé de carbure.

Analyse :

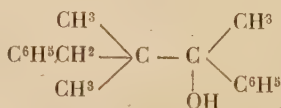
Substance	0,2225
CO ²	0,6989
H ² O	0,1771

	Calculé pour C ¹⁹ H ²⁴ O	Trouvé
C o/o	85,07	85,66
H o/o	8,95	8,84

Propriétés. — Ce liquide, visqueux, soluble dans l'éther et l'éthanol, bout à 205° sous 20 mm. Nous n'avons pas obtenu de phényluréthane.

CHAPITRE IV

ESSAI DE PRÉPARATION DU DIPHÉNYL-2.4.DIMETHYL-3.3.BUTANOL-2



1/5 de molécule de diméthylbenzylacétophénone est versé goutte à goutte sur un léger excès d'iodure de méthylmagné-

sium en solution dans l'éther anhydre. La réaction est assez vive. Nous avons obtenu, après les opérations usuelles, un liquide contenant une forte proportion de carbure, correspondant à la déshydratation de l'alcool cherché.

La même opération a été refaite, les corps se trouvant en solution étherée étendue, et nous avons eu soin de ne pas chauffer le mélange cétone-iodure de méthylmagnésium pour éviter la formation de carbure.

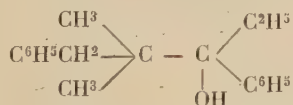
Malgré cette précaution, nous n'avons pas obtenu l'alcool pur. La fraction de liquide distillant en dernier lieu dans la rectification du produit, passe à 170° sous 3 mm. et donne à l'analyse.

Analyses :

	I	II
Substance	0,2450	0,1971
CO ²	0,7841	0,6340
H ² O	0,1880	0,1528
	Calculé pour C ¹⁸ H ²² O	Trouvé
	I	II
C o/o	85,03	87,28
H o/o	8,66	8,52
		8,61

Ces dosages montrent clairement que l'alcool contient une forte proportion de carbure de déshydratation dont les pourcentages en C et H sont 91,52 et 8,50.

DIPHÉNYL-3.5.DIMÉTHYL-4.4.PENTANOL-3



Préparation. — Nous avons versé, par petites portions, 1/6 de molécule de diméthylbenzylacétophénone dans une solution étherée anhydre de bromure d'éthylmagnésium en léger excès. Chaque addition de cétone produit une vive réaction et bientôt le ballon contient une masse grisâtre

Analyses :

	I	II
Substance	0,1963	0,1867
CO ²	0,6260	0,5953
H ² O	0,1421	0,1347
Calculé pour C ²⁴ H ²⁶ O		
	I	II
C o/o	87,27	86,95
H o/o	7,87	8,01

Propriétés. — C'est un solide blanc, soluble dans l'éther à froid, peu dans l'éthanol, même à chaud. Il cristallise par refroidissement du sein de l'alcool éthylique bouillant en grains brillants, fondant à 105°-106°. Nous n'avons pas obtenu de phényluréthane de cet alcool.

TROISIÈME PARTIE

Déshydratation des alcools secondaires, et de quelques alcools tertiaires, précédemment étudiés.

La déshydratation des alcools secondaires, précédemment étudiés, nous intéresse surtout par les transpositions moléculaires auxquelles elle donne lieu. Pour la provoquer, nous avons adopté la méthode générale, consistant à soumettre l'alcool à l'action de la chaleur, en présence d'agglomérés de terre d'infusoires, agent catalyseur.

Nous avons essayé, d'ailleurs, de préparer les carbures dérivant de ces alcools par une autre voie. Les chlorures correspondants, se formant avec un rendement presque théorique, par l'action du chlorure de thionyle sur la plupart des alcools secondaires étudiés (p. 7, 10), nous avons pensé que l'action d'un agent capable d'enlever l'acide chlorhydrique à ces dérivés, permettrait d'obtenir une forte proportion de carbure par rapport à l'alcool générateur. En fait, l'action de la pyridine sur les chlorures obtenus, a donné des résultats presque nuls. Au lieu d'essayer l'action de la potasse ou d'un autre déchlorurant, sur les dérivés qui avaient déjà subi l'action de la pyridine, opération qui n'aurait conduit à aucune conclusion certaine, nous avons préféré recourir à l'action de la chaleur, en présence de terre d'infusoires, sur les alcools.

La difficulté rencontrée dans la préparation de composés cristallisés des carbures obtenus, nous a conduit à employer l'oxydation chromique pour établir la structure de ces derniers.

Dans cette troisième partie de notre travail, nous étu-

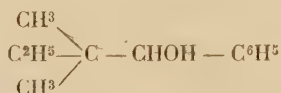
dierons en outre la déshydratation d'alcools tertiaires, isomères des alcools secondaires dont nous nous occuperons. Nous pourrons ainsi comparer les carbures obtenus dans les deux cas.

Nous examinerons enfin la déshydratation de quelques alcools tertiaires $\text{C}^6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{R}^4$, dans lesquels R^4

est un alcyle.

CHAPITRE PREMIER

DÉSHYDRATATION DU PHÉNYL-1-DIMÉTHYL-2.2-BUTANOL-1.



Cet alcool a été préparé suivant les indications données par les auteurs, MM. Haller et Bauer, par réduction de la diméthyléthylacétophénone. Il bout à 137°-139° sous 26 mm.

Déshydratation. — Pour le déshydrater, nous avons utilisé l'action catalytique de la terre d'infusoires, au rouge sombre, sur les vapeurs de l'alcool. L'appareil employé à cet effet se compose d'un ballon à distiller contenant l'alcool. Il communique avec un tube à combustion de 30 à 40 cm. de longueur, rempli d'agglomérés de terre d'infusoires, et chauffé par une rampe à gaz, un peu plus courte que lui. Ce tube déverse dans un ballon récepteur plongeant dans l'eau, en relation avec un deuxième récipient refroidi par de la glace. Ce dispositif a pour objet de condenser complètement les vapeurs de carbure entraînées dans le deuxième ballon. Ce dernier peut être relié à la trompe à vide quand on veut opérer sous pression réduite. Avant que l'alcool ne

distille, on porte le tube contenant la terre d'infusoires au rouge naissant, température de 300° à 400° environ, que l'on maintient pendant toute la durée de la distillation de l'alcool.

Quand l'appareil est froid, on déconnecte ses diverses parties. Les ballons récepteurs et le tube sont lavés à l'éther. La solution, séchée sur du sulfate de sodium anhydre, est filtrée, puis débarrassée du solvant.

Le résidu est formé presque complètement par un liquide distillant de 180° à 210° sous la pression ordinaire.

Une nouvelle rectification fournit deux fractions principales : 1° 195° - 198° ; 2° 204° - 206° , à la pression atmosphérique.

Analyse du produit distillant à 195° - 198° :

Substance	0,3429	
CO ²	1,1325	
H ² O	0,3124	
	Calculé pour	Trouvé
	C ¹² H ¹⁶	
C o/o	90	90,14
H o/o	10	10,11

Analyse du produit bouillant à 204° - 206° :

Substance	0,1508	
CO ²	0,4967	
H ² O	0,1350	
	Calculé pour	Trouvé
	C ¹² H ¹⁶	
C o/o	90	89,83
H o/o	10	9,94

Ces analyses nous montrent que nous avons obtenu un mélange de deux carbures isomères.

Oxydation de la fraction distillant à 195° - 198° . — Cette oxydation est effectuée au moyen de l'anhydride chromique, en solution acétique.

20 g. de carbure ($1/8$ de molécule), en solution dans 20 g. environ d'acide acétique, sont placés dans un petit ballon

surmonté d'un réfrigérant. Nous y avons versé, par petites portions, un peu plus de 16 g. d'anhydride chromique, nécessaires pour fournir la quantité d'oxygène capable de produire le dédoublement intégral en cétones, du carbure employé (la proportion étant de deux atomes d'oxygène par molécule de carbure). Comme il peut se former des cétones à point d'ébullition peu élevé, il faut avoir soin de ne pas laisser monter la température du mélange au-dessus de 50°. En fait, la réaction est assez vive. A chaque addition d'anhydride chromique, il faut refroidir le ballon. Quand, après emploi de tout le CrO_3 , la solution est devenue verte, l'oxydation est terminée. On remplace le réfrigérant du ballon par une colonne à distiller, et l'on porte la liqueur verte à l'ébullition. On recueille les dix premiers centimètres cubes du distillat ; il peuvent contenir les cétones dont les points d'ébullition sont inférieurs à 100°, sous la pression atmosphérique. On laisse refroidir le restant du liquide, et on l'épuise par l'éther. La solution étherée, neutralisée par du carbonate de sodium, puis lavée à l'eau distillée, est séchée sur du sulfate de sodium anhydre, et filtrée. L'éther est chassé, le résidu fractionné. Il donne deux portions principales.

1° 195°-200° à la pression atmosphérique

2° 200°-215° » » »

Nous avons traité chacune d'elles, par du chlorhydrate de semicarbazide et de l'acétate de sodium (processus décrit p. 17) en vue de former les semicarbazones des cétones qu'elles contiennent.

En partant de la fraction distillant à 195°-200°, on obtient ainsi une substance fondant à 202°, dont le mélange avec des cristaux de semicarbazone de l'acétophénone préalablement préparée, n'abaisse pas le point de fusion de celle-ci : 202°. Nous pouvons conclure à la présence d'*acétophénone* dans cette portion de distillat.

La fraction bouillant à 200°-215° a fourni la semi-carba-

zone de l'éthylphénylcétone, identifiée par son point de fusion $F = 177^{\circ}$, et par le point de fusion du mélange de la substance obtenue avec des cristaux de semi-carbazone de l'éthylphénylcétone. Cette dernière s'est donc formée dans l'oxydation du carbure.

Oxydation de la fraction distillant à 204° - 206° . — Le résultat est le même que précédemment, mais avec une quantité beaucoup plus importante d'éthylphénylcétone.

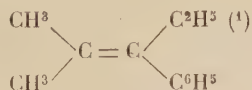
Autres cétones provenant de l'oxydation des carbures isomères. — Dans chacune de ces oxydations, les premières portions recueillies par distillation de la liqueur acide ont donné la réaction de l'iodoforme, par l'action d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium, en milieu alcalin. Elles contiennent donc une cétone à radical CH^3 , soit la propanone, soit la méthyléthylcétone.

Neutralisation des eaux alcalines de lavage. — Nous avons, de plus, caractérisé l'acide benzoïque dans les eaux alcalines de lavage. Ces eaux, neutralisées et épuisées par l'éther donnent, après les traitements d'usage de la solution, un produit solide identifié par son point de fusion $F = 121^{\circ}$.

Conclusion. — Les résultats précédents nous semblent suffisants pour conclure que :

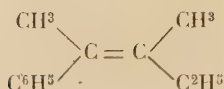
1° La déshydratation du phényl-1.diméthyl-2-2.butanol-1, fournit deux carbures isomères que l'on ne peut isoler à l'état de pureté parfaite ;

2° La fraction recueillie de 195° à 198° , donnant à l'oxydation plus d'éthylphénylcétone que n'en fournit l'autre portion, contient surtout du méthyl-2.phényl-3.pentène-2 :

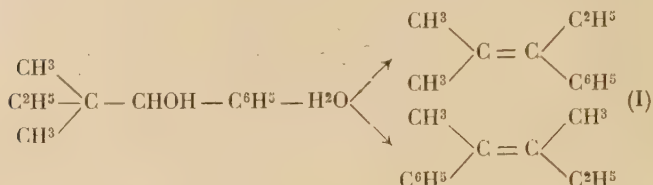


3° La partie qui distille à 204° - 206° est principalement composée de phényl-2.méthyl-3.pentène-2 :

(1) Obtenu par KLAGES, C. 1904 (1), 1515.

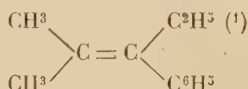


Nous écrirons donc l'équation de déshydratation de l'alcool étudié comme il suit :

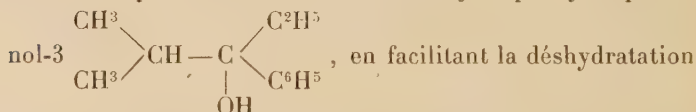


Le radical méthyle ou le radical éthyle migrant indifféremment.

PRÉPARATION ET OXYDATION DU MÉTHYL-2, PHÉNYL-3, PENTÈNE-2



Pour obtenir ce carbure, nous avons distillé, plusieurs fois, à la pression ordinaire, le méthyl-4, phényl-3, pentanol-3



au moyen d'agglomérés de terre d'infusoires. Le carbure est analogue à celui que Klages a obtenu par une autre voie (*loc. cit.*). Son point d'ébullition 202°-205° à la pression atmosphérique, est supérieur à celui du mélange des deux isomères (195°-198°), recueillis dans la déshydratation du phényl-1, diméthyl-2, 2, butanol.

Son oxydation, conduite comme les précédentes, a donné un dégagement de chaleur appréciable. Après addition de

(1) KLAGES (*loc. cit.*).

tout l'anhydride chromique, nous avons chauffé au bain-marie, la température restant inférieure à 50° pour éviter la distillation de la propanone qui a dû se former.

Les premières portions, recueillies par distillation de la liqueur verte, donnent très nettement la réaction de l'iodoforme par l'action d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium, en milieu alcalin.

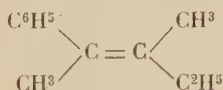
Le reste, traité d'après les méthodes décrites, donne finalement, par rectification, deux portions :

1° de 95° à 115° sous 30 mm.

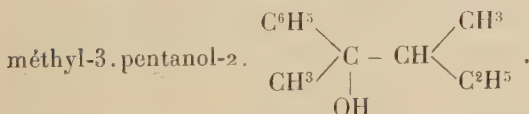
2° de 115° à 150° »

Nous avons traité chaque partie par du chlorhydrate de semi-carbazide et de l'acétate de sodium. Dans la deuxième, nous avons caractérisé l'*éthylphénylcétone*. La semi-carbazone obtenue fond à 175°, mais le mélange de cette substance avec quelques cristaux de semi-carbazone de l'éthylphénylcétone n'abaisse pas le point de fusion de cette dernière (177°). Le carbure a bien la constitution que nous lui avons assignée.

PRÉPARATION ET OXYDATION DU PHÉNYL-2.MÉTHYL-3.PENTÈNE-2.3



Ce composé se forme dans la déshydratation du phényl-2.



Pour effectuer l'opération, on mélange l'alcool avec des agglomérés de terre d'infusoires, dans un ballon surmonté d'une colonne à pointes, communiquant avec un réfrigérant descendant qui déverse dans un matras ouvert. On chauffe le récipient contenant l'alcool, au bain métallique, aux environs de 180°, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'eau. Après

refroidissement, on reprend par l'éther le contenu du ballon. La solution séchée et débarrassée du solvant est distillée.

Analyse :

	Substance	0,2174	
	CO ²	0,7195	
	H ² O	0,1909	
	Calculé pour C ¹² H ¹⁶	Trouvé	
C	0/o	90	90,25
H	0/o	10	9,75

Propriétés. — C'est un liquide mobile, légèrement coloré en jaune, distillant à 204°-206° sous 760 mm., soluble dans les solvants usuels.

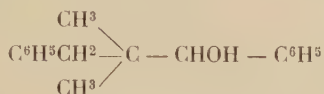
Oxydation. — L'oxydation de ce carbure, conduite comme les précédentes, a donné de l'acétophénone, caractérisée par sa semi-carbazone, dont le point de fusion 202° est aussi celui du mélange de la substance obtenue avec des cristaux de semi-carbazone de l'acétophénone préalablement préparée.

La quantité de carbure que nous avons isolée était trop faible pour nous permettre de déceler la méthyléthylcétone qui a dû se former dans cette oxydation. La formation d'acétophénone permet de vérifier que la constitution du carbure est conforme à la formule ci-dessus.

Conclusion. — La comparaison des propriétés physiques, et surtout celle des produits d'oxydation des substances que nous venons d'étudier, avec les propriétés et les produits correspondants des carbures isomères obtenus à partir du phényl.1.diméthyl-2.2.butanol-1, nous ont permis d'identifier ces derniers. Nous pouvons conclure que la déshydratation de l'alcool secondaire précédent se fait certainement suivant l'équation (I), page 34.

CHAPITRE II

DÉSHYDRATATION DU PHÉNYL-1. MÉTHYL-2. BENZYL-2. PROPANOL-1.



ET OXYDATION DU PRODUIT OBTENU DANS CETTE OPÉRATION

Cette déshydratation a été conduite comme la précédente. Nous avons pris environ 1/8 de molécule d'alcool que nous avons mélangé, dans le ballon, avec un volume de terre d'infusoires, à peu près égal à la moitié de celui qu'occupe l'alcool employé à l'état liquide. Le tout est porté, dans le bain métallique, à 230°-240°. Nous avons constaté qu'en chauffant au-dessous de cette température, on obtenait très peu de carbure. Le récipient qui fait suite à la colonne surmontant le ballon, contient, à la fin de l'opération, quelques centimètres cubes d'eau, ayant entraîné des traces de carbure. Le produit de l'opération, repris par l'éther, séché et rectifié, donne, après évaporation du solvant, un liquide distillant à 178°-180°, avec un rendement de 57 o/o environ, de l'alcool employé. Il est constitué par un mélange d'un peu d'alcool et de carbure, qu'il faut rectifier plusieurs fois, pour obtenir ce dernier à l'état pur. Une distillation sur le sodium est d'ailleurs nécessaire pour l'élimination totale de l'alcool, comme le montrent les analyses suivantes :

Analyse du carbure non distillé sur le sodium :

Substance	0,2290	
CO ²	0,7660	
H ² O	0,1671	
	Calculé pour	Trouvé
	C ¹⁷ H ¹⁸	
C o/o	91,89	91,22.
H o/o	8,10	8,10

Analyses du carbure pur :

	I	II
Substance	0,2451	0,2345
CO ²	0,8230	0,7930
H ² O	0,1845	0,1773

	Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁸	I	Trouvé	II
C o/o	91,89	91,57	92,19	
H o/o	8,10	8,36	8,4	

Propriétés. — Ce carbure est incolore, très mobile ; son odeur est assez agréable. Il est soluble dans les solvants usuels. Son point d'ébullition est 170°-172° sous 20 mm.

Oxydation. — Environ 15 g. de carbure ont été traités par la quantité d'anhydride chromique nécessaire pour produire le dédoublement, par oxydation, de la totalité du carbure, soit 11 g. environ (les proportions étant celles de deux atomes d'oxygène par molécule de carbure). La réaction n'est pas très vive. Il se produit un léger échauffement de la liqueur acétique ; on a eu soin de ne pas laisser la température s'élever au-dessus de 50°.

Quand l'opération a été terminée, nous avons remplacé par une colonne à rectifier, le réfrigérant qui surmontait le ballon, et porté le contenu de celui-ci à l'ébullition. Nous avons recueilli les dix premiers centimètres cubes de distillat ; ils peuvent contenir les cétones bouillant au-dessous de 110°. Le reste de la liqueur verte, refroidie, traitée comme il a été dit (page 32) a donné par distillation du produit final les portions suivantes :

1°	100°-105°	sous 20 mm.
2°	105°-120°	»
3°	120°-175°	»
4°	175°-185°	»

Traitement des produits obtenus. — Une partie des premiers centimètres cubes obtenus par distillation de la solution acétique, a été traitée en milieu alcalin par une solution

d'iode dans l'iodure de potassium, et a donné la réaction de l'iodoforme.

Une autre portion a donné un précipité blanc avec le réactif de Denigès ⁽¹⁾. Il y avait donc, dans cette fraction de la solution oxydée, une cétone à radical CH^3 .

Les portions provenant du fractionnement noté ci-dessus ont été traitées en solution acétique par un mélange de chlorhydrate de semi-carbazide et d'acétate de sodium, suivant les proportions déjà données. Après les traitements habituels, décrits, nous avons eu finalement les semi-carbazones des cétones suivantes :

1 ^o acétophénone	P. F. de la semi-carbazone	202 ^o
2 ^o méthylbenzyl cétone	»	» 196 ^o
3 ^o désoxybenzoïne	»	» 135 ^o puis 147 ^o

La fraction 4^o est constituée par du carbure non oxydé.

Le point de fusion des semi-carbazones précédentes a été corroboré par celui du mélange de chacun de ces corps, avec des cristaux de la semi-carbazone correspondante préalablement obtenue.

Traitement des eaux alcalines de lavage. — En outre, les eaux alcalines provenant de la neutralisation de la solution acétique, traitées par de l'acide chlorhydrique laissent précipiter de l'acide benzoïque, identifié par son point de fusion. Ce dernier corps peut provenir de l'oxydation de la méthylbenzylcétone.

Conclusion. — Cette oxydation nous permet de constater que la déshydratation du phényl 1. méthyl-2. benzyl-2. propanol-1. à 230^o, en présence de terre d'infusoires, donne deux carbures isomères, distillant à des températures trop voisines pour que l'on puisse les séparer complètement.

L'un, de constitution
$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}^2 - \text{C}^6\text{H}^5 \end{array}, \text{ donne}$$

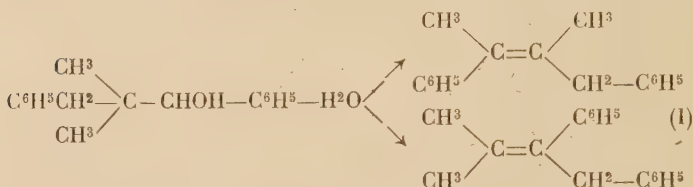
(1) $(\text{SO}^4\text{Hg}^2)^2, 3\text{Hg}^0$

par oxydation l'acétophénone et de la méthylbenzylcétone, c'est le *diphényl-1.2,méthyl-3.butène-2.2.*

Le deuxième, de structure
$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagdown \text{CH}^2 - \text{C}^6\text{H}^5 \end{array} \\ \diagdown \\ \text{CH}^3 \end{array},$$

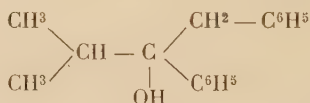
fournit de la désoxybenzoïne et de la propanone, c'est le *diphényl-1.2,méthyl-3.butène-2.2.*

Nous pouvons donc représenter la réaction de déshydratation de cet alcool de la façon suivante :

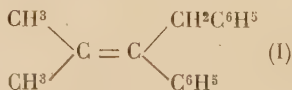


le radical méthyle, ou le benzyle, migrant indifféremment.

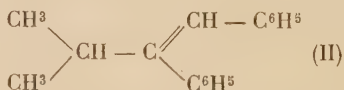
DÉSHYDRATATION DU DIPHÉNYL-1.2.MÉTHYL-3.BUTANOL-2.



Cet alcool peut, en perdant une molécule d'eau, donner le *diphényl-1.2,méthyl-3.butène-2* :



ou le *diphényl-1.2,méthyl-3.butène-1* :



Si le premier de ces carbures se forme, nous pourrons comparer ses propriétés à celles de son isomère obtenu dans la déshydratation du *phényl-1 méthyl-2 benzyl-2 propanol-1.*

Il donnera, en effet, par oxydation, de la propanone et de la désoxybenzoïne.

Le deuxième donnerait, sous l'action de l'anhydride chromique, de l'acide benzoïque et de l'isopropylphénylcétone et n'aurait d'autre intérêt que d'être un isomère du précédent (Cette remarque aurait d'ailleurs pu être faite pour les carbures décrits page 35, 40).

Déshydratation. — Faite par la chaleur, en présence de terre d'infusoires, elle est calquée sur celle du phényl-1, méthyl-2. benzyl-2. propanol-1, et se fait quantitativement. Elle donne un carbure dont l'analyse est la suivante :

Analyses :

	I	II
Substance	0,1845	0,1325
CO ²	0,6215	0,4458
H ² O	0,1382	0,0969

	Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁸	I	Trouvé	II
C o/o	91,89	91,86	91,69	
H o/o	8,10	8,31	8,07	

Propriétés. — C'est un liquide incolore, presque inodore, soluble dans les solvants organiques habituellement employés. Il distille à 168° sous 20 mm.

Oxydation. — En suivant la marche indiquée au sujet des précédentes oxydations, nous avons caractérisé :

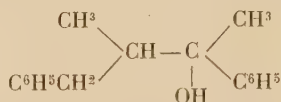
1° La propanone, par la réaction de l'iodoforme ;

2° La *désoxybenzoïne*, par ses points de fusion 135° puis 147°, et par le point de fusion d'un mélange du corps obtenu avec des cristaux de semi-carbazone de la désoxybenzoïne, préalablement préparée.

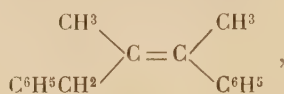
Conclusion. — Le carbure provenant de la déshydratation du diphenyl-1.2. méthyl-3. butanol-2, par la chaleur et la terre d'infusoires, est bien le diphenyl-1.2. méthyl-3. butène-2, bien que son point d'ébullition diffère de 2 à 3 degrés de

celui du mélange provenant de la déshydratation du phényl-1.méthyl-2.benzyl-2 propanol-1.

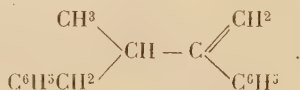
DÉSHYDRATATION DU DIPHÉNYL-2.4.MÉTHYL-3.BUTANOL-2



Cet alcool peut, en perdant une molécule d'eau, donner soit le diphenyl-1.3.méthyl-2.butène-2 :



soit le phényl-2.benzyl-3.butène-1 :



L'oxydation de ce dernier fournirait de l'acide formique et de la méthylbenzylacétophénone.

Le carbinol que nous étudions présentement se déshydrate par simple distillation sous pression réduite (20 mm.). Nous l'avons toutefois traité par la chaleur à 180°, en présence de terre d'infusoires, d'après le processus décrit pour les alcools précédents. L'élimination de l'eau est ainsi plus complète, et le rendement en carbure à peu près quantitatif.

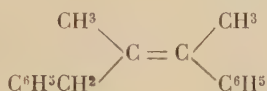
Analyses :

	I	II
Substance	0,2023	0,2490
CO ²	0,6802	0,8335
H ² O	0,1493	0,1826
	Calculé pour	Trouvé
	C ¹⁷ H ¹⁸	I II
C o/o	91,89	91,69 91,28
H o/o	8,10	8,19 8,14

Propriétés. — Le carbure obtenu est un liquide incolore

et soluble dans les solvants usuels. Il distille à 176°-177° sous 20 mm.

Oxydation. — Conduite suivant la méthode déjà plusieurs fois décrite, elle a donné de l'*acétophénone* et de la *méthylbenzylcétone*, caractérisées par leurs *semi carbazones*. Ces dernières ont été identifiées par leur point de fusion et le point de fusion du mélange de chacune d'elles avec des cristaux des semi-carbazones correspondantes, préalablement obtenues. Le carbure de déshydratation du diphenyl-1.3. méthyl-2.4. butanol-2 est bien le diphenyl-1.3. méthyl-2.4. butène-2 :

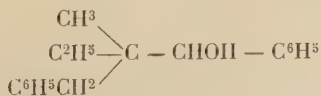


Remarque. — L'examen des points d'ébullition des deux carbures que nous venons de décrire : 176° et 168° sous 20 mm. nous montre que ces constantes correspondent bien au point d'ébullition du mélange des deux isomères : 170°-172° sous 20 mm. (page 38).

L'identité des propriétés physiques et des produits d'oxydation des carbures obtenus, d'une part dans la déshydratation du phényl-1. méthyl-2. propanol-1, d'autre part dans celle des alcools tertiaires isomères, corrobore l'équation de déshydratation du premier (I, page 40).

CHAPITRE III

DÉSHYDRATATION DU PHÉNYL-1. BENZYL-2. MÉTHYL-2. BUTANOL-1.



1° DIRECTE. a) *Chaleur et terre d'infusoires.* — 1/8 environ de molécule d'alcool, mélangé à la moitié de son volume

de terre d'infusoires, a été chauffé à 200° - 210° , suivant la méthode décrite (chapitre II). L'opération a donné une faible quantité de carburé. Le reste est constitué par un mélange de carbure et d'alcool. Après rectification sur le sodium de la portion qui distille à la température la plus basse, nous avons obtenu un produit, donnant à l'analyse :

	I	II
Substance	0,2478	0,1792
CO ₂	0,8334	0,6008
H ₂ O	0,1985	0,1410

	Calculé pour C ¹³ H ²⁰	Trouvé
	I	II
C o/o	91,52	91,72
H o/o	8,47	8,87
		8,70

Propriétés. — C'est un liquide incolore, sans odeur appréciable, soluble dans les solvants usuels, distillant à 178° - 180° sous 18 mm.

b) *Chaleur et terre d'infusoires avec SO⁴H².* — Le faible rendement de l'opération ne nous permettant pas d'étudier le carbure à fond, nous avons essayé de rendre la déshydratation plus complète en ajoutant au mélange d'alcool et de carbure récupéré dans l'opération précédente, de la terre d'infusoires et une goutte d'acide sulfurique. En chauffant vers 180° , nous avons constaté que l'alcool abandonne brusquement son eau, mais la distillation du produit final, donne comme partie principale un liquide bouillant au-dessous de 170° sous 12 mm. A été considérée comme étant le produit cherché, la fraction passant à 170° sous 12 mm. En réalité, elle n'est pas constituée par un corps pur, comme le montre son analyse.

Analyses :

	I	II
Substance	0,2259	0,1755
CO ₂	0,7526	0,5820
H ₂ O	0,1773	0,1383

	Calculé pour $C^{18}H^{20}$	Trouvé I	Trouvé II
C o/o	91,52	90,85	90,42
H o/o	8,47	8,72	8,72

c) *Terre d'infusoires au rouge naissant, sur les vapeurs de l'alcool, distillé sous pression réduite.* — Après les opérations précédentes, à peu près infructueuses, nous avons essayé l'action de la chaleur en présence de terre d'infusoires, sur les vapeurs d'alcool bouillant sous pression réduite. L'appareil employé a été décrit dans le chapitre premier, de la présente partie. On relie le dernier récipient avec la trompe à vide.

Le fractionnement du résidu donne une quantité notable de têtes, au-dessous de 160° sous 18 mm. Elles distillent à une température s'étendant sur plusieurs degrés, et nous n'avons pas déterminé leur composition. On recueille ensuite une portion de 170° à 185° sous 18 mm., formée en grande partie de carbure. Rectifiée sur le sodium, cette fraction est débarrassée de toute trace d'alcool et donne un corps correspondant au carbure primitivement obtenu (a). Le rendement est environ 46 o/o en produit pur.

II. DÉSHYDRATATION INDIRECTE. — Nous avons essayé l'action de la pyridine sur le phényl-1.benzyl-2.méthyl-2.chloro-1.

butane $\begin{array}{c} CH^3 \\ C^2H^5 \\ C^6H^5CH^2 \end{array} \rangle C - CHCl - C^6H^5$. Le mélange de chlo-

rure et de pyridine a été soumis à l'action de la chaleur, en autoclave. Nous comptons sur un rendement supérieur à celui que produit la déshydratation directe de l'alcool.

Environ $1/4$ de molécule de phényl-1.benzyl-2.méthyl-2.chloro-1.butane, mélangée à un léger excès ($5/6$ de molécule) de pyridine est portée à 140° , en autoclave, pendant 5 heures. Le liquide refroidi est dissous dans l'éther; on élimine la pyridine au moyen de lavages à l'acide chlorhydrique au cinquième, puis à l'eau distillée. La solution étherée, séchée sur

du sulfate de sodium anhydre, filtrée et débarrassée du solvant a fourni le chlorure primitif.

L'opération a été recommencée, en portant le mélange de chlorure et pyridine, successivement à 160° et à 180° , dans les conditions précédemment établies, mais toujours sans résultat. Enfin, nous avons ajouté au mélange des substances devant entrer en réaction, 2 g. environ de cuivre réduit et porté le tout à 200° - 210° , en autoclave, pendant 5 heures. Après les opérations nécessaires, nous avons rectifié le produit finalement obtenu. Il a fourni un liquide jaune clair, distillant à 169° - 171° sous 12 mm. et à 178° - 180° sous 17 mm.

Analyses :

	I	II
Substance	0,1685	0,1870
CO ²	0,5623	0,6235
H ² O	0,1458	0,1500

	Calculé pour C ¹⁸ H ²⁰	Trouvé	
		I	II
C o/o	91,52	91,00	90,90
H o/o	8,47	9,61	8,87

Comme l'indiquent les nombres ci-dessus, le carbure obtenu par cette voie n'est pas très pur. Vu le faible rendement de l'opération, il nous a été impossible de débarrasser plus parfaitement la substance du chlorure auquel elle est mélangée.

Oxydation du carbure obtenu par l'action de la chaleur et terre d'infusoires sur les vapeurs d'alcool. — A 15 g. de carbure en solution dans l'acide acétique et contenu dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, on ajoute par petites portions 11 g. d'anhydride chromique, ce qui constitue un léger excès par rapport au carbure. L'opération est exactement la même que celles qui ont été décrites au sujet des carbures déjà étudiés.

La réaction n'est pas très vive, cependant, quand elle est

amorcée, il est nécessaire de refroidir le ballon après chaque addition du réactif. Quand l'oxydation est terminée, et que la liqueur a pris la teinte vert foncé, caractéristique, on substitue une colonne à fractionner au réfrigérant du ballon, et on porte à l'ébullition le contenu de ce dernier. On recueille les 10 premiers cm³ de distillat, dans lesquels se trouvent les cétones dont le point d'ébullition est inférieur à 110°. La solution acide restante, est traitée comme dans le chapitre premier. Nous avons, après la série des opérations qui y sont indiquées, un liquide, dont la rectification fournit les fractions suivantes :

- 1° jusqu'à 105° sous 11 mm.
- 2° de 105° à 140° sous 11 mm.
- 3° de 172° à 174° —
- 4° de 174° à 180° —

Etude des divers produits obtenus dans l'oxydation. —

Des 10 cm³ de distillat obtenus par ébullition de la liqueur verte, nous avons fait 3 portions, qui, traitées séparément, ont donné :

1° La réaction de l'iodoforme, avec une solution d'iode dans l'iodure de potassium, en milieu alcalin.

2° Un précipité blanc de $(\text{SO}^{\text{I}}\text{Hg}^2)^2 \cdot 3\text{HgO}^{\text{I}3} + 4\text{R} - \text{CO} - \text{R}'$, avec le réactif de Denigès.

3° Une poudre grisâtre, fondant mal, entre 135° et 140°, obtenue par l'action du chlorhydrate de semi-carbazide et de l'acétate de sodium à froid sur la portion de distillat considérée. Ce précipité pulvérulent était en trop faible quantité pour qu'on puisse le purifier.

Nous pouvons seulement conclure de ces essais, qu'une cétone à radical CH³, se trouvait dans la solution étudiée. (Il est vraisemblable que cette cétone est de la méthyléthylcétone).

Les fractions obtenues dans la rectification, ci-dessus mentionnée, du produit final de l'oxydation, ont été séparément traitées, en vue de la formation des semi-carbazones des cétones qu'elles pouvaient contenir.

Fraction au-dessous de 105° sous 11 mm. — Dans la première pouvait se trouver de l'acétophénone. Après la suite des opérations nécessaires pour obtenir la semi-carbazone de cette cétone, nous avons recueilli une poudre blanche fondant à 230°. C'est le produit de décomposition du chlorhydrate de semi-carbazide. Etant donnée la facilité avec laquelle se forme la semi-carbazone de l'acétophénone, nous croyons pouvoir conclure que cette cétone n'existait pas dans nos produits d'oxydation.

105°-140° sous 11 mm. — La deuxième portion pouvait renfermer de l'éthylphénylcétone et de la méthylbenzylcétone, isomères, qui distillent en même temps. L'essai de préparation de la semi-carbazone, nous a donné des cristaux blancs, fondant à 185°. En les mélangeant à des cristaux de semi-carbazone de la méthylbenzylcétone, fondant à 196°, nous avons eu un produit, dont le point de fusion 190°, est plus élevé que celui de la substance obtenue (185°). Cette dernière, mélangée à de la semi-carbazone de l'éthylphénylcétone, abaisse le point de fusion de cette dernière $F = 177^\circ$ à $F = 172^\circ$.

Nous avons essayé de purifier le corps fondant à 185°, par cristallisations du sein de l'éthanol. La substance qui s'est précipitée en premier lieu, a présenté les mêmes particularités que la précédente.

Les cristaux pulvérulents, obtenus par évaporation de la solution mère, fondent à 173°, mais leur point de fusion est abaissé (à 140°) quand on les mélange à de la semi-carbazone de l'éthylphénylcétone.

Le point de fusion d'un mélange de la poudre recueillie et de semi-carbazone de la méthylbenzylcétone, est 185°. Il semble que nous ayons bien obtenu cette dernière, souillée d'une impureté.

Comme la présence de méthylbenzylcétone, entraîne celle de l'éthylphénylcétone, il est possible que les cristaux recueillis soient composés en majeure partie de semi-carba

zone de méthylbenzylcétone, mélangée à une petite quantité de semi-carbazone de l'éthylphénylcétone.

Traitement des portions 1720-174° et 174°-180° sous 11 mm,

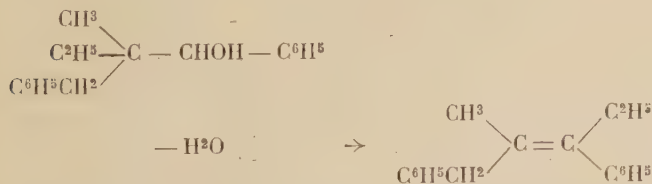
— Les fractions distillant les dernières, peuvent contenir un mélange de carbure et de désoxybenzoïne. Nous n'avons pas eu de semi-carbazone cristallisée. Chacune des portions, après traitement par le chlorhydrate de semi-carbazide et l'acétate de sodium, a subi un entraînement par la vapeur d'eau, en vue de séparer le carbure, de la semi-carbazone qui pourrait s'être formée. L'huile restante, reprise par l'éther et séchée, n'a rien donné. L'essai de solvants pouvant séparer le carbure de la semi-carbazone, a été infructueux.

Traitement des eaux alcalines de lavage. — Enfin, les eaux alcalines provenant de la neutralisation de la solution éthérée, résultat de l'épuisement de la liqueur verte, contenaient de l'acide benzoïque $F = 121^{\circ}$. Il doit provenir de l'oxydation d'une ou plusieurs cétones $C^6H^5 - CO - R$.

Conclusion. — L'oxydation de ce carbure ou mélange de carbures a fourni des résultats peu précis. Nous ne pouvons conclure jusqu'à présent qu'à la formation du diphenyl-3.5.

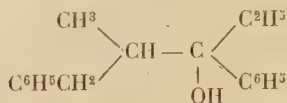
méthyl-4. pentène-3.
$$\begin{array}{c} CH^3 \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ C^6H^5CH^2 \end{array} = C \begin{array}{c} C^2H^5 \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ C^6H^5 \end{array}$$
 . Celui-ci,

donne, en effet par oxydation, de la méthylbenzylcétone et de l'éthylphénylcétone. Toutefois, la présence de cette dernière n'a pu être vérifiée. La transposition a eu lieu, tout au moins en partie, suivant l'équation ci-dessous :

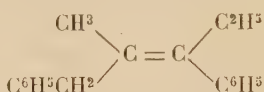


avec migration du radical éthyle.

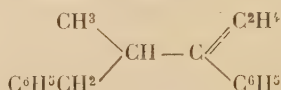
DÉSHYDRATATION DU MÉTHYL-4. DIPHÉNYL-3.5. PENTANOL-3



La perte des éléments de l'eau dans la molécule du carbinol peut donner le diphenyl-3.5. méthyl-4. pentène-3 :



ou le diphenyl-3.5. méthyl-4. pentène-2 :



L'oxydation du premier fournirait de la méthylbenzylcétone et de l'éthylphénylcétone; celle du deuxième, donnerait de la méthylbenzylacétophénone et de l'acide acétique.

Déshydratation. — 1/15 environ de molécule d'alcool a été déshydraté par la chaleur, vers 200°, en présence de terre d'infusoires. L'opération a été faite dans un ballon chauffé au bain métallique. Après les traitements d'usage, nous avons obtenu, par distillation du produit final, un mélange de carbure et d'alcool, qui, distillé *plusieurs fois* sur le sodium, a donné la substance cherchée.

Analyses :

	I	II
Substance	0,1292	0,2448
CO ²	0,4327	0,8182
H ² O	0,1045	0,1896
Calculé pour C ¹⁸ H ²⁰		Trouvé
	I	II
C o/o	91,52	91,33
H o/o	8,47	8,57

Propriétés. — Liquide incolore, soluble dans les solvants usuels, distillant à 175°-177° sous 18 mm.

Oxydation. — 5 g. de carbure ont été oxydés d'après les méthodes déjà décrites. La température de la solution s'est élevée légèrement pendant l'opération. Après les traitements usuels, nous avons obtenu, en dernier lieu, un liquide dont la rectification fournit les deux portions suivantes :

- 1° jusqu'à 110° sous 20 mm.
2° de 110° à 180° sous 20 mm.

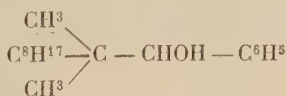
Nous avons fait un essai de condensation de semi-carbazide sur chaque partie et obtenu finalement des cristaux qui ont été séparés par cristallisations fractionnées. Les uns fondent à 172°. Leur mélange avec des cristaux de la semi-carbazone de l'éthylphénylcétone (177°) fond à 170°. Le point de fusion des autres est 183° et leur mélange avec des cristaux de la semi-carbazone de la méthylbenzylcétone (196°) fond à 183°.

Conclusion. — La déshydratation du méthyl-4. diphényl-3.5. pentanol-3 donne certainement le diphényl-3.5. méthyl-4. pentène-3. L'oxydation de ce carbure fournit deux cétones isomères dont la séparation n'est pas possible par distillation, surtout avec le peu de substance dont nous disposions. Les semi-carbazones de ces cétones n'ont pu être complètement séparées et leur purification a été impossible, étant donnée leur faible quantité.

Remarque. — Ces résultats semblent conformes à ceux que nous avons obtenus dans la déshydratation du phényl-1. benzyl-2. méthyl-2. butanol-1.

CHAPITRE IV

DÉSHYDRATATION DU PHÉNYL-1. DIMÉTHYL-2.2. DÉCANOL-1.



Nous avons déshydraté 17 g. de cet alcool par la chaleur en présence de terre d'infusoires, comme il a été dit au sujet du phényl-1. méthyl-2. benzyl-2. propanol-1 (chapitre premier). Le produit brut de la réaction, contient encore une assez grande quantité d'alcool. Après plusieurs rectifications, nous avons obtenu une substance distillant à température constante, donnant à l'analyse les résultats suivants :

Analyse :

	Substance	0,1589
	CO ²	0,5108
	H ² O	0,1619
	Calculé pour	
	C ¹⁸ H ²⁸	Trouvé
	—	—
C o/o	88,52	87,66
H o/o	11,47	11,32

Ce produit, distillé sur le sodium, peut être complètement débarrassé de toute trace d'alcool générateur.

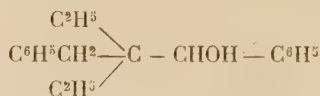
Analyse :

	Substance	0,1315
	CO ²	0,4272
	H ² O	0,1364
	Calculé pour	
	C ¹⁸ H ²⁸	Trouvé
	—	—
C o/o	88,52	88,59
H o/o	11,47	11,52

Propriétés. — Ce carbure est incolore, presque inodore, très mobile. Il distille à 172°-174° sous 16 mm. Nous l'avons obtenu en trop petite quantité pour étudier son oxydation.

CHAPITRE V

DÉSHYDRATATION DU PHÉNYL-1. ÉTHYL-2. BENZYL-2. BUTANOL-1



1° *Directe*. — Nous avons utilisé l'action de la chaleur au rouge sombre, en présence de terre d'infusoires, sur les vapeurs de l'alcool, distillant sous pression réduite. Le traitement de 1/2 molécule d'alcool environ, a fourni des têtes constituant à peu près le quart de la quantité du produit obtenu. Cette fraction ne distille pas à température constante. Le liquide passant au-dessus de 175° sous 13 mm. a été rectifié plusieurs fois sur le sodium. Le rendement en substance pure est environ 40 o/o.

Analyse :

	Substance	0,1588
	CO ²	0,5319
	H ² O	0,1329
	Calculé pour C ¹⁰ H ²²	Trouvé
	—	—
C o/o	91,2	91,30
H o/o	8,8	9,29

Propriétés. — Ce carbure est légèrement coloré en jaune, et possède une faible odeur aromatique. Il distille à 179°-180° sous 13 mm., et se dissout dans les solvants organiques usuels.

2° *Déshydratation indirecte*. — Cette déshydratation a été étudiée parallèlement à celle de l'homologue inférieur de l'alcool présentement étudié.

Nous avons essayé de décomposer le chlorure correspondant par la pyridine, en portant le mélange des deux corps en autoclave, à 140°, puis 160°, puis 190°. Nous n'avons obtenu aucun résultat. Additionné de quelques grammes de cuivre réduit, ce même mélange porté à 200°-210°, en autoclave, pendant 5 heures environ, a partiellement réagi.

Le produit obtenu après les opérations décrites pour l'homologue inférieur, a subi plusieurs rectifications; nous avons recueilli enfin un liquide, légèrement coloré en jaune, distillant à 177°-179° sous 11 mm.

C'est du carbure presque pur, mais le rendement obtenu dans cette opération est plus faible que dans la déshydratation directe.

Analyses :

	I	II
Substance	0,1684	0,1501
CO ²	0,5620	0,4997
H ² O	0,1424	0,1233
Calculé pour C ¹⁰ H ²²	I	Trouvé II
C o/o	91,20	91,01
H o/o	8,80	9,38
		90,79
		9,12

Oxydation du carbure. — 10 g. de carbure ont subi l'oxydation chromique, telle qu'elle a été plusieurs fois exposée. Nous avons constaté une légère élévation de température, à chaque addition d'anhydride chromique. Après que toute la quantité nécessaire de ce dernier a été versée dans le ballon où se produisait la réaction, nous avons chauffé la solution acétique, jusqu'à ce qu'elle soit nettement verte.

Comme dans les cas précédents, nous avons alors porté à l'ébullition le contenu du ballon surmonté d'une colonne à rectifier, pour recueillir les dix premiers cm³ de distillat. Traités par le réactif de Denigès, il donnent un louche blanc, caractérisant la présence de traces d'une cétone. Le reste de la liqueur verte, traité par l'éther, neutralisé, séché et filtré, a fourni, après évaporation du solvant, un produit dont la rectification donne les fractions suivantes :

1^o 140^o-185^o sous 21 mm.

2^o 192^o-195^o sous 17 mm.

3^o 195^o-200^o sous 18 mm.

la deuxième présentant un palier très net.

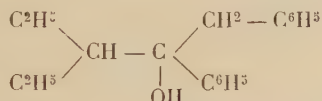
Chacune des portions a été chauffée au bain-marie, avec un mélange de chlorhydrate de semi-carbazide et d'acétate de sodium, en liqueur acétique. Nous n'avons pu obtenir de substance cristallisée.

Les produits recueillis ont été alors soumis à un entraînement par la vapeur d'eau, dans le but de séparer les semi-carbazones des matières huileuses qui les souillent. Le résultat de l'opération a été nul.

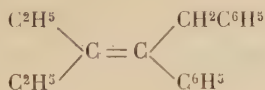
Les difficultés que nous avons rencontrées pour obtenir le carbure pur, ne nous ont pas permis d'en continuer l'étude. Nous ne pouvons donner aucune indication au sujet de la structure de ce produit.

Nous avons essayé de préparer des dérivés cristallisés du carbure, mais sans succès.

DÉSHYDRATATION DU DIPHÉNYL-1.2.ÉTHYL-3. PENTANOL-2



Par analogie avec les alcools tertiaires de constitution identique, déjà étudiés (p. 34, 35 et 42), le diphenyl-1.2.éthyl-3. pentanol-2. peut perdre une molécule d'eau en fournissant le diphenyl-1.2.éthyl-3. pentène-2 :



Dans le but d'avoir des indications qui nous permettraient d'établir la structure du carbure de transposition provenant de la déshydratation du phényl-1.éthyl-2. benzyl-2. butanol-1, nous nous sommes proposée de comparer les propriétés de ce dernier avec celles du carbure provenant de la même opération subie par le carbinol précité.

Celui-ci se déshydrate partiellement quand on le distille sous pression réduite et on recueille un mélange d'alcool et de carbure. Pour obtenir un meilleur rendement en cette dernière substance, nous avons traité le distillat précédent par le double de son poids de chacune des substances sui-

vantes : anhydride acétique et chlorure d'acétyle. Le tout est placé dans un ballon auquel on adapte un réfrigérant ascendant et que l'on chauffe ensuite au bain-marie pendant plusieurs heures. On abandonne le produit pendant 48 heures à la température du laboratoire. Il est ensuite versé dans de l'eau glacée qui décompose l'excès de chlorure d'acétyle et d'anhydride acétique. Le liquide ainsi obtenu, est épuisé par l'éther. La solution neutralisée, lavée, séchée, filtrée et évaporée, fournit le carbure.

Analyse :

	Substance	0,1839
	CO ²	0,6126
	H ² O	0,1460
	Calculé pour C ¹⁰ H ²²	Trouvé
	—	—
C o/o	91,20	90,84
H o/o	8,80	8,80

Propriétés. — Ce carbure est incolore et soluble dans les solvants usuels. Il distille à 180°-182° sous 15 mm.

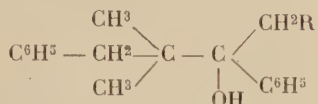
Nous avons essayé d'obtenir des dérivés cristallisés de ce carbure, mais sans résultat appréciable. Il se forme un nitrosate, en très petite quantité ; il ne nous a pas été possible de le purifier.

D'autre part, la faible quantité de substance obtenue et la difficulté d'avoir les matières premières nécessaires à sa préparation ne nous ont pas permis d'en faire l'oxydation.

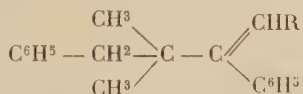
CHAPITRE VI

Nous allons étudier la déshydratation des carbinols obtenus par condensation de la diméthylbenzylacétophénone, avec les radicaux méthyle, éthyle et benzyle.

En examinant la structure de ces alcools tertiaires,



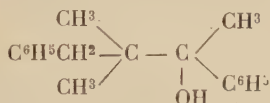
nous voyons que la molécule d'eau qu'ils perdront, se formera probablement aux dépens de l'oxhydre et du radical CH^2R , la double liaison pouvant être placée, selon toute apparence, de la façon suivante :



Mme Ramart ⁽¹⁾ qui a étudié la déshydratation de molécules analogues, a montré que l'élimination d'eau se produisait sans transposition moléculaire.

Malheureusement, il ne nous a pas été possible de préparer, une quantité suffisante de chacun de ces carbures, pour en faire une étude complète et déterminer leur formule de constitution d'une façon certaine.

DÉSHYDRATATION DU DIPHÉNYL-2.4.DIMÉTHYL-3.3.BUTANOL-2



Nous avons déshydraté le produit de condensation de la diméthylbenzylacétophénone avec l'iodure de méthylmagnésium, qui donnait un mélange d'alcool et de carbure (p. 25). Cette opération a été faite au moyen du chlorure d'acétyle et de l'anhydride acétique.

Le mode opératoire a été indiqué au sujet de la déshydratation précédente. Cette méthode de déshydratation a l'avan-

(1) MME RAMART-LUCAS *Annales de Physique et Chimie, loc. cit.*

tage de ne pas provoquer de rupture de la molécule en carbure et cétone, alors que l'action de la chaleur pourrait la déterminer ⁽¹⁾.

Après les traitements nécessaires, on obtient une substance donnant à l'analyse les résultats suivants :

Analyse :

Substance	0,2146	
CO ²	0,7205	
H ² O	0,1644	
	Calculé pour	
	C ¹⁸ H ²⁰	Trouvé
C o/o	91,52	91,56
H o/o	8,47	8,50

Propriétés. — C'est un liquide incolore, soluble dans les solvants habituellement employés. Il distille à 175°-177° sous 16 mm.

Dérivé chloré. — Dans un ballon entouré d'un mélange réfrigérant, nous avons introduit quelques grammes de carbure dissous dans le double de leur volume d'éthanol absolu. La solution reçoit jusqu'à saturation de l'acide chlorhydrique gazeux et sec. Le liquide, d'abord coloré en rouge, se présente bientôt sous forme d'émulsion, qui ne tarde pas à se prendre en une masse spongieuse. Nous l'avons essorée sur de la terre poreuse; l'acide chlorhydrique en excès s'est dégagé. La poudre blanche restante, a été dissoute dans un mélange d'éther et de ligroïne, à froid. La solution, filtrée, est abandonnée à l'évaporation. La substance ne tarde pas à se déposer. Les cristaux séchés donnent à l'analyse les résultats suivants :

Dosage de chlore (Carius, à 175°-180°) :

	I	II
Substance	0,1929	0,2673
AgCl	0,1026	0,1406

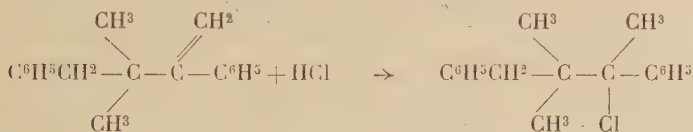
(1) MME RAMART, *loc. cit.*

	Calculé pour C ¹⁰ H ¹² Cl	Trouvé	
		I	II
Cl o/o	13,03	13,15	12,98

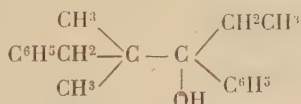
Propriétés. — Ce chlorure se présente sous forme de cristaux blancs, fondant à 86°-87°, solubles dans l'éther et la ligroïne, insolubles dans l'éthanol.

Conclusion relative à la constitution du carbure étudié.

— La formation de ce dérivé d'addition du carbure de déshydratation du diphenyl-2.4.diméthyl-3.3.butanol-2 nous permet de supposer que nous avons bien obtenu par élimination d'eau le diphenyl-2.4.diméthyl-3.3.butène-1. et que ce dernier fixe HCl pour donner le diphenyl-2.4.diméthyl-3.3.chloro-2.butane :



ESSAI DE DÉSHYDRATATION DU DIPHÉNYL-3.5.DIMÉTHYL-4.4.
PENTANOL-3



Nous avons traité 20 g. de ce carbinol, par 40 g. d'anhydride acétique, et 40 g. de chlorure d'acétyle, d'après la méthode déjà décrite. Le résultat n'a pas été conforme à nos prévisions. Le produit obtenu, rectifié, donne une faible fraction distillant aux environs de 180°, sous 22 mm., température correspondant au point d'ébullition du carbure. Cette portion décolore l'eau de brome. La majeure partie du distillat était constituée par un liquide visqueux, passant de 190° à 205°, que l'on a fractionné de la façon suivante :

1°	190° à 195°	sous 22 mm.
2°	195° à 200°	—
3°	200° à 205°	—

Cette dernière portion a cristallisé spontanément ; la deuxième s'est prise en masse au bout de quelques jours. Le point de fusion des substances ainsi recueillies était le même.

La fraction distillant de 190° à 195° , rectifiée à nouveau, a fourni deux parties.

- I. 189° à 193° sous 23 mm.
 II. 193° à 200° sous 20 mm.

que nous avons analysées.

Analyse du produit (I) :

Substance	0,1696
CO ²	0,5451
H ² O	0,1172
	Trouvé
	—
C o/o	87,65
H o/o	7,66

La théorie donne pour le carbure C¹⁹H²² : C o/o 91,20 ; H o/o 8,8.

et pour l'alcool C¹⁹H²⁴O : C o/o 85,07 ; H o/o 8,95.

Analyse du produit (II) :

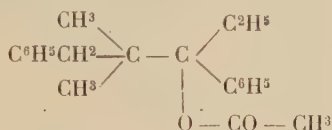
Substance	0,1650
CO ²	0,5190
H ² O	0,1201
	Trouvé
	—
C o/o	85,75
H o/o	8,08

Analyse du produit cristallisé :

Substance	0,2254
CO ²	0,6679
H ² O	0,1614
	Trouvé
	—
C o/o	80,81
H o/o	7,95

Les deux premières portions obtenues dans la rectification du produit de la réaction, paraissent contenir un mélange de carbure, d'alcool et de la troisième substance, qui a cristallisé.

Cette dernière présente la constitution de l'éther acétique du diphényl-3.5.diméthyl-4.4.pentanol-3.



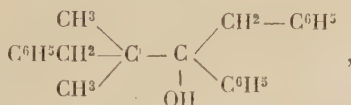
dont les teneurs sont : C 0/0 81,29 ; H 0/0 8,38.

Conclusion. — L'action du chlorure d'acétyle et de l'anhydride acétique sur le *diphényl-3.5.diméthyl-4.4.pentanol-3* donne l'éther acétique de l'alcool tertiaire et si le carbure se forme, ce n'est qu'à l'état de traces.

Propriétés de l'éther acétique. — C'est un solide blanc, fondant à 86°. Il est très soluble dans l'éther sulfurique, moins dans l'éthanol à froid. Il cristallise en masse compacte du sein de sa solution dans l'alcool éthylique bouillant.

DÉSHYDRATATION DU TRIPHÉNYL-1.2.4.DIMÉTHYL-3.3.BUTANOL-1

Nous avons obtenu ce carbure par la déshydratation du triphényl-1.2.4.diméthyl-3.3.butanol-1,



au moyen de l'anhydride acétique et du chlorure d'acétyle, d'après la méthode déjà indiquée. Après traitement du mélange par l'eau glacée, dissolution du carbure dans l'éther, neutralisation et séchage, nous avons obtenu par évaporation du solvant des cristaux imprégnés d'une huile épaisse, que nous n'avons pu isoler. La substance cristallisée a été purifiée au moyen de noir animal et de cristallisations successives.

Le rendement, en produit finalement obtenu, ne dépasse guère 40 à 42 o/o.

Analyses :

	I	II
Substance	0,1555	0,2200
CO ²	0,5237	0,7401
H ² O	0,1060	0,1552
	Calculé pour C ²⁴ H ²⁴	Trouvé
	I	II
C o/o	92,30	91,84
H o/o	7,69	7,56
		7,83

Propriétés. — Cette substance se présente sous forme de beaux cristaux blancs, fusibles à 79°-80°, solubles à froid dans l'éther et le benzène. L'éthanol bouillant la dissout; elle précipite par refroidissement de la solution.

Remarque. — Ce carbure a les mêmes solvants que l'alcool dont il provient. L'analyse montre qu'il est sans doute souillé de traces de triphényl-1.2.4.diméthyl-3.3.butanol-2 dont les pourcentages en C et H, sont respectivement 87,27 et 7,87.

Nous n'avons pas obtenu de dérivés cristallisés de ce carbure.

CONCLUSIONS

Dans les deux premières parties de notre travail, nous avons étudié les produits de réduction de certaines trialcoyl-acétophénones et l'action de dérivés organo-magnésiens sur quelques dialcoyl- et trialcoyl-acétophénones. Au cours de cette étude, nous avons préparé et obtenu les composés suivants, non encore signalés :

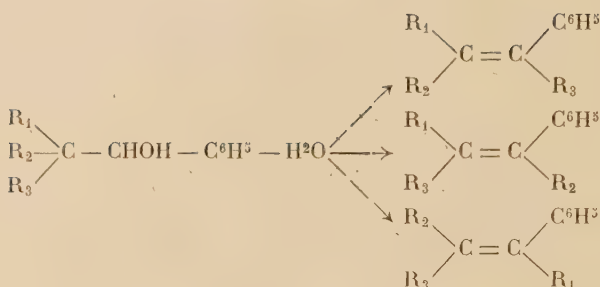
1. La diméthyl-octylacétophénone.
2. La diméthyl-octylacétophénone-oxime.
3. La diméthyl-octylacétophénone semi-carbazone.
4. Le phényl-2.méthyl-3.pentanol-2.
5. Le phényl-3.méthyl-4.pentanol-3.

6. Le phényl-1.benzyl-2.méthyl-2.propanol-1.
7. La phényl-1.benzyl-2.méthyl-2 propanol phényluréthane.
8. Le diphenyl-1.3.diméthyl-2.2.chloro-1.propane.
9. Le diphenyl-1.2.méthyl-3.butanol-2.
10. Le diphenyl-2.4.méthyl-3.butanol-2.
11. Le phényl-1.benzyl-2.méthyl-2.butanol-1.
12. Le phényl-1.benzyl-2.méthyl-2.butanol-1.phényluréthane.
13. Le phényl-1.benzyl-2.méthyl-2.chloro-1.butane.
14. Le méthyl-4.diphenyl-3.5.pentanol-3.
15. Le phényl-1.éthyl-2.benzyl-2.butanol-1.
16. Le phényl-1.éthyl-2.benzyl-2.butanol-1. phényluréthane.
17. Le diphenyl-1.2.éthyl-3.pentanol-2.
18. Le phényl-1.diméthyl-2.2.décanol-1.
19. Le diphenyl-3.5.diméthyl-4.4.pentanol-3.
20. La diphenyl-2.3.diméthyl-4.4.pentanol-3. phényluréthane.
21. Le triphenyl-1.2.4.diméthyl-3.3.butanol-2.

Dans la troisième partie de ce travail, nous avons déshydraté les carbinols précédents. Cette élimination d'eau a été provoquée, suivant les cas, soit en faisant passer les vapeurs de l'alcool sur des agglomérés de terre d'infusoires maintenus à une température d'environ 300°-400°, ou bien en portant à 180°-200°, un mélange d'alcool et de terre d'infusoires.

Pour déshydrater quelques alcools tertiaires, dont la molécule est lourde, nous avons employé un mélange de chlorure d'acétyle et d'anhydride acétique.

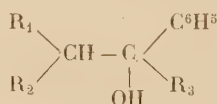
Parmi les trialcoylphényléthanol, qui ne peuvent perdre une molécule d'eau sans qu'il se produise une transposition dans leur structure moléculaire, plusieurs se déshydratent suivant les processus indiqués par l'équation générale :



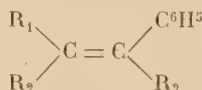
aucun des radicaux ne migrant de préférence aux autres.

Toutefois, quand l'un des radicaux est éthyl C^2H_5 , il semble que sa migration se produise seule. Nous n'avons pu déterminer d'une façon précise la constitution de carbure obtenu dans ce cas.

Dans les alcools tertiaires, de formule générale



R_3 étant CH_3 , C^2H_5 , $\text{CH}_2 - \text{C}^6\text{H}_5$, l'oxhydre s'élimine de préférence avec un atome d'hydrogène emprunté à un carbone tertiaire, pour donner un carbure de la forme



Au cours de cette étude nous avons obtenu et caractérisé les carbures suivants :

Le phényl-2.méthyl-3.pentène-2.

Le diphenyl-1.3.méthyl-2.butène-2.

Le diphenyl-1.2.méthyl-3.butène-2.

Le diphenyl-3.5.méthyl-4.pentène-3.

Le diphenyl-1.2.éthyl-3.pentène-2.

Le diphenyl-2.4.diméthyl-3.3.chloro butane.

L'éther acétique du diphenyl-3.5.diméthyl-4.pentanol-3.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Raies ultimes.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 18 février 1924.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

